Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Aktivität von Stoffen mit großer Oberfläche und ihrer Vorbehandlung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg-Lahn

vorgelegt von

RUDOLF NEUMANN
aus Marburg

Marburg 1937

Buchdruckerei Franz Fischer, Kugelgasse 1 (am Kalbstor)

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 19. Februar 1936

Berichterstatter: Dozent Dr. F. Reiff
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Meerwein
Dekan: Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. Wachtsmuth

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1936

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554427_0089

Einleitung.

Unter heterogener Katalyse versteht man die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gasförmiger oder flüssiger Stoffe durch feste Katalysatoren, die die Fähigkeit besitzen, entweder die Geschwindigkeit der Reaktion zu ändern oder die Reaktion in einem ganz bestimmten Sinne zu lenken. Da die Einwirkung auf die Reaktionsteilnehmer nur an der Oberfläche der festen Katalysatoren stattfinden kann, ist bei der heterogenen Katalyse neben der chemischen Natur des Katalysators seine Oberflächenstruktur von grösster Bedeutung. Schon seit langer Zeit hat man sich daher bemüht, dem Katalysator eine grosse Oberfläche zu geben, indem man z. B. Metalle in fein verteilter Form, wie Pulver oder „Schwamm" (Platinschwarz, Platinschwamm) benutzte — oder auch die wirksame Substanz auf sogenannte Träger niederschlug, Stoffe mit grosser Oberfläche, die auf verschiedene Weisen mit einer dünnen Schicht der katalysierenden Substanz überzogen wurden.

Ein schönes Beispiel dafür, welchen Einfluss die Gestaltung der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann, ist die bekannte Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Platin als Katalysator. Die Reaktion, die ohne Katalysator ausserordentlich langsam verläuft, wird durch Platinblech nicht merklich beschleunigt. Nimmt man aber sehr fein verteiltes Platin (Platinschwamm), so erfolgt die Reaktion momentan. Bei platiniertem Bimsstein oder Ton verläuft die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit.

Nach den neueren Anschauungen über die Wirkungsweise der heterogenen Katalyse werden die Reaktions-

teilnehmer an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und dabei in ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit beeinflusst. Wie stark und in welchem Sinne der Katalysator auf die Reaktion einwirkt, hängt nun nicht nur von der Grösse, sondern auch von der Bildungsart der Oberfläche ab. Das bedeutet aber, dass ein Zusammenhang zwischen der katalysierten Reaktion und der Art der Vorbehandlung bestehen muss.

Bringt man Platinmohr, das in einer Wasserstoffatmosphäre möglichst elektrolytfrei gewaschen ist, mit einer Natriumchlorid-Lösung in Berührung, so werden aus dieser Lösung Natrium-Ionen adsorbiert; die vorher neutrale Lösung reagiert dann sauer. Wird dagegen die Wasserstoffbeladung des Platinmohrs durch eine anschliessende Behandlung mit Sauerstoff zerstört, so verschwinden Wasserstoff-Ionen aus der Lösung, so dass diese dann alkalisch reagiert. Eine ähnliche Erscheinung ist bei aktiver Kohle beobachtet worden: erhitzt man reinste, aschefreie Zuckerkohle bei schwachem Luftzutritt auf etwa 1000°, so adsorbiert diese aktivierte Kohle aus einer neutralen Salzlösung Säure. Wird die Kohle dagegen bei niedrigerer Temperatur aktiviert, dann wird Alkali adsorbiert, und die Lösung reagiert sauer [1]).

Diese Vorgänge kann man so erklären, dass z. B. das mit Wasserstoff gesättigte Platinmohr Wasserstoff-Ionen in Lösung schickt; dabei lädt es sich negativ auf und vermag daher aus der Lösung Kationen anzuziehen, sodass die ursprünglich neutrale Lösung nun sauer reagiert. Ist das Platinmohr mit Sauerstoff behandelt worden, so hat man den umgekehrten Vorgang: aus der Lösung verschwinden Wasserstoff-Ionen, und Kationen werden in Freiheit gesetzt; die Lösung reagiert also alkalisch [2]).

---

1) A. Frumkin, Ber. 60, 1816 (1927).
2) A. Frumkin, Koll. Z. 51, 123 (1930).

Noch augenscheinlicher äussert sich die verschiedene Art der Vorbehandlung bei den aktiven Kohlen. Bestimmend ist in diesem Falle der Grad der Erhitzung der Kohle. Diese Erscheinung ist von Schilow und Mitarbeitern[3]) so erklärt worden, dass sich bei den verschiedenen Temperaturen lockere Verbindungen von Kohlenstoff und Sauerstoff bilden, die von ihm als „Oberflächenoxyde" bezeichnet werden, und die entweder basischen oder sauren Charakter besitzen. An der Oberfläche der bei niederen Temperaturen aktivierten Kohle bilden sich „Oberflächenoxyde", die in wässeriger Lösung „Oxydhydrate" bilden, die Hydroxyl-Ionen abzuspalten vermögen. Diese „Oxydationsprodukte" sind nur bei niedrigeren Temperaturen und niedrigem Sauerstoffdruck beständig, und gehen bei Temperaturerhöhung in stabilere „Oxyde" über, in denen der Sauerstoff fester an die Kohle gebunden ist. In wässeriger Lösung werden nun nicht Hydroxyl-Ionen, sondern Wasserstoff-Ionen abgespalten, sodass die Lösung dementsprechend sauer reagiert.

Während man sich auf Grund dieser Vorstellungen von der verschiedenen Wirkungsweise feinverteilten Platinmohrs und feinverteilter Kohle ungefähr ein Bild machen kann, ist die Wirkung anderer Substanzen mit wirksamer Oberfläche noch kaum geklärt.

Bei bodenkundlichen Untersuchungen hat man gelegentlich beobachtet, dass Ionen-Konzentrationen in Bodensuspensionen beträchtlich grösser sein können als in den Ultrafiltraten dieser Suspensionen. Rice und Osugi haben versucht, den Säuregehalt von Ackerböden zu bestimmen[4]). Sie haben dabei beobachtet, dass Bodensuspensionen die Inversion des Rohrzuckers nicht unbeträchtlich beschleunigen, während die Inversion im klaren Filtrat der gleichen Boden-

3) N. Schilow, Z. phys. Ch. 148, 233 (1930).

4) F. E. Rice und S. Osugi, Japan. Original C. Bl. 1922 III pag. 800.

suspensionen nur mit minimaler Geschwindigkeit verlief. Die Inversionsgeschwindigkeit nahm dabei mit steigendem Mischungsverhältnis Boden / Flüssigkeit zu. Auch durch Schütteln der Bodenaufschlämmung wurde die Geschwindigkeit erhöht. Die Reaktionsbeschleunigung wird dabei, wie Osugi weiter gezeigt hat, nicht durch aus dem Boden herausgelöste Säuren bewirkt.

Pallmann hat einige Jahre später diese Untersuchungen weiter ausgedehnt, und die Wasserstoffionen-Konzentration in Bodensuspensionen und den dazugehörigen Ultrafiltraten sowohl inversometrisch wie elektrometrisch bestimmt; seine Untersuchung erstreckte sich nicht nur auf Bodensuspensionen, sondern auch auf andere kolloide Systeme[5]). Dabei hat sich herausgestellt, dass die Suspensionen saurer Systeme im allgemeinen stärker sauer sind, als die dazu gehörigen Ultrafiltrate; demgegenüber sind die Suspensionen alkalisch reagierender Systeme stärker basisch als die entsprechenden Ultrafiltrate.

Dass in Suspensionen nicht nur die Aktivität der Wasserstoff-Ionen erhöht werden kann, sondern auch die Aktivität anderer Ionen, hat Behrens[6]) gezeigt, indem er bei elektrometrischen Messungen gefunden hat, dass die Chlorionenaktivität in einer Suspension ebenfalls grösser war als in ihrem Zentrifugat.

---

5) H. Pallmann, Kolloidchem. Beih. **30**, 334 (1930).
6) W. U. Behrens, Koll. Z. **52**, 61 (1930).

Die Wirkung suspendierter Substanzen auf die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker.

In der vorliegenden Arbeit soll nun an Hand verschiedener Reaktionen untersucht werden, in welcher Weise Reaktionen durch Stoffe mit wirksamer Oberfläche beeinflusst werden. Es lag nahe, in Anlehnung an die Arbeiten von Pallmann und Osugi, zunächst einmal zu untersuchen, ob sich die Wasserstoffionen-Konzentration wässriger Lösungen durch Suspendierung von Stoffen mit wirksamer Oberfläche ändert, da diese Änderung auf inversometrischem Wege bequem festzustellen ist. Für die Inversionsmessungen wurden solche Lösungen benutzt, die — ohne Zugabe von Stoffen mit wirksamer Oberfläche — Zuckerlösung nur sehr langsam invertieren, damit man eine etwaige Beschleunigung in der Suspension bequem beobachten kann. Auf Grund von Vorversuchen erwies es sich als zweckmässig, nicht verdünnte Säuren geeigneter Konzentration zu nehmen, sondern konzentrierte Lösungen von solchen Metallchloriden, von denen bekannt war, dass sie Rohrzucker invertieren können[7]).

Zunächst wurde geprüft, welche Stoffe mit grosser Oberfläche die Rohrzuckerinversion in geeigneter Weise beschleunigen können. Dabei wurden untersucht: verschiedene technische Sorten aktiver Kohle, Silicagel verschiedener Korngrösse, Floridin[8]), verschiedene Sorten von Aluminium-

---

7) H. Meerwein, Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft 1926, pg. 129 — F. Reiff, Z. anorg. u. allgem. Chem. 208, 321 (1932).

8) Von der H. Bensmann-Gesellschaft m. b. H. Bremen.

hydroxyd, Lunit[9]), Bolus alba, frisch bereitetes Bleisulfid, verschiedene Tone und Fullererde.

Die Versuche wurden mit einer bei 35° gesättigten Calciumchlorid-Lösung durchgeführt. Die Gegenwart der Mehrzahl dieser Stoffe beeinflusste die Inversionsgeschwindigkeit nicht in erkennbarem Masse. Eine zwar geringe, aber deutliche Beschleunigung wurde bei Aluminiumhydroxyd und Bleisulfid beobachtet.

Das Handelsprodukt der Fullererde (E. Merck) konnte in der vorliegenden Form nicht benutzt werden, da die sauer reagierende Calciumchlorid-Lösung aus ihr Kohlendioxyd in Freiheit setzte, wodurch natürlich die Wasserstoffionen-Konzentration der Salzlösung stark vermindert wurde. Infolgedessen erwies es sich als notwendig, die Fullererde für die Inversionsversuche durch eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure von ihrem Karbonatgehalt zu befreien. Selbstverständlich wurde die Erde nach der Säurebehandlung solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat gegen Methylorange neutral reagierte; wenn die p_H-Zahl des Filtrates grösser als 4 ist, sind etwa von der Fullererde noch festgehaltene Säuremengen nur noch so gering, dass sie unter den angewandten Bedingungen die Inversionsgeschwindigkeit nicht mehr merklich beeinflussen. Es ergab sich nun, dass eine derart vorbehandelte Fullererde die Inversionsgeschwindigkeit der Calciumchlorid-Rohrzuckerlösung stark beschleunigte. Bei späteren Versuchen zeigte es sich, dass ähnlich starke Beschleunigungen durch Tone und Tonrückstände erzielt wurden.

Die Bestimmung der Inversionsbeschleunigung geschah auf folgende Weise: zu den Messungen wurde ein geräumiger Thermostat benutzt, der elektrisch mit einem Tauchsieder von 450 Watt auf eine Temperatur von 35° geheizt

9) Von der Nahrungsmittelfabrik Luithlen u. Neumann, Andernach/Rhein.

wurde. Ein Toluol-Quecksilber-Regulator sorgte in Verbindung mit einer Audionröhre dafür, dass die Temperatur mehrere Wochen innerhalb 0,1° konstant blieb. Die angegebene Temperatur von 35° wurde gewählt, weil die Effekte bei der sonst üblichen Temperatur von 25° noch sehr gering waren; höhere Temperaturen wurden nicht genommen, da bei der langen Versuchsdauer zu viel Wasser verdunstet wäre.

In dem Thermostaten befand sich eine Welle, die durch eine Riemenübersetzung mittels eines Elektromotors angetrieben wurde; an der Welle konnten einige Metallhülsen befestigt werden, in die sich die Reaktionsgefässe, etwa 20 cm lange, mit Schliffstopfen versehene Glasflaschen, einsetzen liessen. In den Flaschen befand sich die Calciumchlorid-Zuckerlösung mit der suspendierten Substanz. Die Welle, an der die Flaschen befestigt waren, machte etwa 12 Umdrehungen in der Minute; dadurch wurde eine dauernde innige Berührung der Lösung mit dem festen Stoff erreicht.

Der an sich schon sehr feinkörnige Zusatzstoff wurde durch die dauernde Drehungen in der Lösung so fein verteilt, dass die nachfolgende Trennung zunächst gewisse Schwierigkeiten bereitete. Eine Trennung durch Filtration kam nicht in Frage, da entweder die feste Substanz durch das Filter lief, oder — bei Verwendung sehr harter Filter — die Filtration zu lange dauerte. Bessere Ergebnisse wurden bei Benutzung einer elektrischen Zentrifuge erzielt; allerdings dauerte es auch bei dieser Methode $^1/_2$—1 Stunde, bis man ein klares Zentrifugat erhielt, das eine einwandfreie Ablesung im Polarisationsapparat gestattete.

Der Verlauf eines Versuches gestaltete sich folgendermassen: in 5 der erwähnten Glasflaschen wurden je 2 g des zu untersuchenden festen Stoffes eingefüllt. Dann wurden 15 ccm einer frisch bereiteten Zuckerlösung, die

15 g Zucker enthielt und im Thermostaten auf 35° vorgewärmt worden war, mit 135 ccm einer ebenfalls auf 35° vorgewärmten konzentrierten Calciumchlorid-Lösung vermischt; der Zeitpunkt des Mischens wurde als Versuchsbeginn genommen. Das Gemisch wurde schnell kräftig durchgeschüttelt; von der so hergestellten Calciumchlorid-Rohrzuckerlösung wurden je 20 ccm in jede der Glasflaschen zu den 2 g fester Substanz gegeben. Die sorgfältig verschlossenen Gefässe wurden dann in die Metallhülsen im Thermostaten eingesetzt. Durch Einschalten des Elektromotors wurde die Welle mit den daran befestigten Flaschen in Drehung gesetzt. Nach $^1/_2$ Stunde wurde die erste Flasche herausgenommen und der Inhalt 25 Minuten lang zentrifugiert. Von der klaren, vom Rückstand abgegossenen Lösung wurde dann in der üblichen Weise in einem Halbschattenapparat mit dreiteiligem Schattenfeld die Drehung bestimmt; meist wurde dazu ein 1dm-Rohr benutzt. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampflampe von Zeiss. In bestimmten Zeitinterwallen wurden die übrigen 4 Flaschen herausgenommen und ihr Inhalt in gleicher Weise untersucht. Als Zahlenbeispiel für den Gang einer solchen Untersuchung werden die folgenden Daten angegeben:

Tabelle 1. Versuchsnummer 95.

Präparat: Fullererde, mit HCl vorbehandelt und in $CaCl_2$-Zuckerlösung suspendiert.

Zeit	Ablesung	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
Nach 0 Std.	(3.85)	—
„ 1 „	3.72°	—
„ 6 „	3.05°	0.0001120
„ 23 „	1.15°	0.0001120
„ 46 „	359.25°	0.0001117
„ 71 „	357.80°	0.0001132
	Mittelwert	0.000112

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass sich die Beschleunigung der Rohrzuckerinversion in Calciumchlorid-Lösung bei Verwendung von Fullererde, Tonen und Tonrückständen als besonders gross erwies.

Um festzustellen, ob auch die Inversionsgeschwindigkeit verdünnter Säuren durch ebenso vorbehandelte Fullererde in gleichem Maße beschleunigt würde, wurde eine n/250 Salzsäure mit der gleichen Menge zwanzigprozentiger Zuckerlösung unter Zusatz von Fullererde untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der Fullererdezusatz in diesem Falle überhaupt keinen Einfluss auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübte: die Drehung verlief bei Anwesenheit von Fullererde fast genau so schnell wie beim Blindversuch; die Inversionskonstante betrug in beiden Fällen etwa 0.000025.

Dagegen wurden mehr oder minder starke Beschleunigungen bei konzentrierten Lösungen anderer Metallchloride beobachtet. Während bei Verwendung von mit Salzsäure vorbehandelter Fullererde die Inversionsgeschwindigkeit in einer konzentrierten Calciumchlorid-Lösung auf etwa das 70fache beschleunigt wurde, betrug die Beschleunigung, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, bei Zinkchlorid-Lösung etwa das Doppelte, bei Manganchlorür-Lösung das 60fache und bei Lithiumchlorid-Lösung das 100fache.

Tabelle 2.

Beschleunigung der Inversionsgeschwindigkeit verschiedener Metallsalzlösungen durch Suspendierung von Fullererde.

Lösung von	Inversionskonstante k		beschleunigt
	ohne Zusatz	mit Zusatz	
$ZnCl_2$	0.000133	0.000271	2 mal
$MnCl_2$	0.000004	0.000238	60 „
$CaCl_2$	0.00000069	0.0000461	67 „
LiCl	0.000001	0.000104	100 „

Die saure Reaktion der konzentrierten Metallsalzlösungen ist bekanntlich darauf zurückzuführen, dass sich in den konzentrierten Lösungen bis zu einem gewissen Betrage ionisierungsfähige Metallsalzhydrate bilden[10]:

$$MeCl_2(OH_2)_x \rightarrow \left[Me \begin{matrix} Cl_2 \\ (OH)_x \end{matrix}\right]' + xH^{\bullet}$$

Man kann wohl annehmen, dass in den Metallsalzhydraten, die an der Fullererde adsorbiert sind, die Protonenaffinität der Sauerstoffatome in noch stärkerem Masse verringert wird, als dies sonst schon in diesen konzentrierten Metallsalzlösungen der Fall ist; der Verringerung der Protonenaffinität entspricht aber eine Erhöhung der Azidität, wie sie in der beobachteten Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Für die folgenden Versuche wurden nur konzentrierte, bei 35° gesättigte Calciumchloridlösungen benutzt, da dieses Salz am leichtesten zugänglich ist; es wurden natürlich nur solche Lösungen verwandt, die weder freie Säure noch saures Salz enthielten, und bei hinreichender Verdünnung völlig neutral reagierten.

Bei Aktivierungsversuchen von Tonen und Bleicherden durch verdünnte Salzsäure hatte O. Eckart gefunden, dass durch die Säurebehandlung neben Eisenoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in erster Linie Aluminiumoxyd herausgelöst wird[11]. Nach Eckart ist die gesteigerte Wirksamkeit der Tone in erster Linie darauf zurückzuführen, dass durch dieses Herauslösen die Oberfläche der Tone wesentlich vergrössert wird. Im Gegensatz zu dieser Anschauung betrachtet U. Hofmann[12] die Aktivierung mit Säure als

10) H. Meerwein, Schriften der Königsberger Gelehrtengesellschaft 1926, pg. 129. — F. Reiff, Z. anorg. u. allgem. Chem. 208, 321 (1932).

11) O. Eckart, Angew. Chem. **47**, 821 (1934).

12) U. Hofmann, Angew. Chem. **47**, 539 (1934).

einen Austausch der Basen gegen Wasserstoff, wobei sich eine „Tonsäure" bilden soll, der er die aktive Wirkung hauptsächlich zuschreibt; der durch das Herauslösen der Tonerde bedingten Vergrösserung der Oberfläche misst er eine zwar mitbestimmende, aber doch nur sekundäre Bedeutung zu[13]).

Um festzustellen, ob die gefundene Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit auf die Bildung einer „Tonsäure" nach Hofmann zurückzuführen ist, wurde folgender Versuch gemacht: eine kleine Menge Fullererde, die in üblicher Weise mit Salzsäure vorbehandelt war, wurde 3 Tage lang mit überschüssiger konzentrierter Calciumchloridlösung in Berührung gebracht und dabei öfters umgeschüttelt. Dann wurde die Calciumchloridlösung abgesaugt, die Fullererde mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 120° bis 130° getrocknet und zerrieben. Mit diesem so vorbehandelten Präparat wurde ein Versuch in der üblichen Weise angesetzt. Hierbei zeigte sich, dass dieses Präparat die Drehung der Calciumchlorid-Zuckerlösung fast genau so stark beschleunigte, wie das in üblicher Weise nur mit Salzsäure vorbehandelte Fullererde-Präparat. Wenn sich im Sinne der Anschauung von Hofmann bei der Behandung mit Salzsäure eine „Tonsäure" gebildet hätte, dann hätte diese durch die ausgiebige Behandlung mit der konzentrierten Calciumchloridlösung in ihr Calciumsalz überführt werden müssen, und die Inversionsbeschleunigung hätte nicht eintreten dürfen. Da die Inversion aber doch beschleunigt wurde, muss man schliessen, dass die Inversionsbeschleunigung durch die mit Säure vorbehandelte Fullererde nicht der Bildung einer „Tonsäure" zuzuschreiben ist.

Geht man von der Eckart'schen Anschauung aus, dass der Grad der Aktivität zu der Menge des bei der Säurebehandlung herausgelösten Aluminiumhydroxyds in

13) U. Hofmann, Angew. Chem. 48, 187 (1935).

Beziehung steht, so sollte man annehmen, dass bei Verwendung verschieden starker Säuren die Aktivierung verschieden stark ist. Um dies zu prüfen, wurde Fullererde ausser mit Salzsäure auch noch mit Salpetersäure, Schwefelsäure und schwefliger Säure vorbehandelt. Diese Vorbehandlung wurde in der folgenden Weise so durchgeführt, dass 50 g der Fullererde mit 100 g der zehnprozentigen Säuren etwa 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurden[14]). Die Aktivierung mit schwefliger Säure wurde in wässriger Aufschlämmung unter beständigem Einleiten von SO_2 bei einer Temperatur von nur 55° durchgeführt, da sich bei höherer Temperatur das gebildete Aluminiumsulfit zersetzt.

Nach der Säurebehandlung wurde die Fullererde mehrere Male mit heissem Wasser dekantiert und dann solange ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser gegen Methylorange neutral reagierte. Anschliessend wurde der Rückstand im Trockenschrank bei 120—130° etwa 2 Stunden lang getrocknet und danach im Mörser staubfein zerrieben. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate wurden für die Versuche in der oben beschriebenen Weise benutzt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch aus Fullererde erhaltene Präparate.

Calciumchloridlösung, 5.45 molar.

Erde, vorbehandelt mit	Inversionskonstante k	beschleunigt
HCl	0.0000461	67 mal
HNO_3	0.000048	70 „
H_2SO_4	0.0000128	20 „
H_2SO_3	0.0000210	30 „
Blindvers.	0.00000069	—

4) Ken-Ichi-Yamamoto, Japan. Orig. C. Bl. 1934 II 2573.

Hieraus geht hervor, dass die mit Salzsäure und Salpetersäure vorbehandelte Fullererden am stärksten, nämlich um etwa das 70fache beschleunigen, während die Beschleunigung bei Behandlung mit Schwefelsäure nur das 20fache beträgt. Die gegenüber späteren Versuchen gering erscheinende Beschleunigung der mit schwefliger Säure behandelten Fullererde erklärt sich dadurch, dass die Vorbehandlung ohne Anwendung von Überdruck und bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur erfolgte; in der folgenden Erörterung wird sie daher nicht berücksichtigt.

Vergleicht man die Zahlenwerte der Tabelle 3 mit der Analyse der verschiedenen Fullererden, wie sie in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt sind, so lässt sich ein Zusammenhang zwischen „Aktivität" und Analysenresultaten nicht erkennen. So entspricht der starken Beschleunigung der mit Salzsäure aktivierten Fullererde ein relativ hoher Gehalt an Aluminiumoxyd. Ein solcher Befund steht aber im Gegensatz zu der Eckart'schen Auffassung, dass zwischen dem Grad der Aktivierung und der Menge des herausgelösten Aluminiumoxyds bezw. der Anreicherung an Kieselsäure ein Zusammenhang bestehen soll. Demgegenüber beobachtet man, dass die mit Salpetersäure aktivierte Fullererde zwar die Inversion in etwa gleichem Maße beschleunigt, wie die mit Salzsäure aktivierte Fullererde, dass aber in diesem Falle der Gehalt an Kieselsäure besonders hoch und der Gehalt an Aluminiumoxyd besonders gering ist.

Tabelle 4.

Analyse der aus Fullererde erhaltenen Präparate.

Erde, behandelt mit	Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
HCl	8.72%	34.45%	13.66%	19.46%
HNO_3	9.07%	61.10%	8.89%	—
H_2SO_4	12.59%	48.84%	10.27%	—
Ausgangsprodukt	12.66%	28.81%	10.14%	9.74%

Die mit Fullererde ausgeführten Versuche wurden auf Tone und Tonrückstände ausgedehnt. Untersucht wurden ein Bayrischer Rohton, sowie eine daraus hergestellte hochaktive Bleicherde, die als „Bleichton G" in den Handel kommt[15]), und Tonrückstände, die von der Th. Goldschmidt-A. G. in Essen zur Verfügung gestellt waren. Es handelt sich hier um technische Produkte, die als Rückstände beim Aufschluss zweier deutscher Tone mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und schwefliger Säure anfallen. Bekanntlich bezweckt dieser Tonaufschluss die Gewinnung reiner Tonerde aus einheimischen Ausgangsmaterialien.

Der Bayrische Rohton wurde in Anlehnung an die technisch übliche Arbeitsweise zunächst einige Stunden bei 560 - 580° im elektrisch geheizten Quarzrohr unter Durchsaugen von Luft getrocknet und danach in der Kugelmühle fein gemahlen. Die Aktivierung wurde in der gleichen Art durchgeführt wie bei der Fullererde, also mit zehnprozentigen Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und schwefliger Säure. Im Anschluss an die Säurebehandlung wurden die Rückstände ebenfalls gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei 120—130° getrocknet.

Bei den „Tonrückständen Goldschmidt" erübrigte sich selbstverständlich die Vorbehandlung mit Säuren. Da aber ihre wässerige Aufschlämmung infolge anhaftender Säure noch stark sauer reagierte, wurden sie ebenfalls in der bereits beschriebenen Weise gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen und anschliessend bei 120—130° getrocknet.

Da dem „Bleichton G" auch noch Säure anhaftete, wurde er in der gleichen Weise ausgewaschen und getrocknet.

Die Ergebnisse der mit den Tonen angestellten Versuche sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

---

15) Von der Bleichton-Gesellschaft m. b. H. **München.**

Tabelle 5.

Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch aus Bayrischem Rohton erhaltene Präparate.

Calciumchloridlösung, 6 molar.

Ton, vorbehandelt mit	Inversionskonstante k	beschleunigt
HCl	0.000119	170 mal
HNO_3	0.000071	100 „
H_2SO_4	0.000108	160 „
H_2SO_3	0.000036	50 „
Bleichton G	0.000123	180 „
Blindversuch	0.00000069	—

Tabelle 6.

Analyse der aus Bayrischem Rohton gewonnenen Präparate.

Ton, behandelt mit	Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
HCl	7.29%	63.6%	16.33%	—
HNO_3	9.38%	65.7%	24.86%	—
H_2SO_4	12.10%	61.9%	12.84%	—
H_2SO_3	9.56%	52.4%	30.00%	—
Rohton	9.18%	30.6%	39.03%	11.53%

Tabelle 7.

Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch Tonrückstände I.

Calciumchloridlösung, 5.75 molar.

Tonrückstand vom	Inversionskonstante k	beschleunigt
HCl-Aufschluss	0.000040	60 mal
HNO_3- „	0.000022	30 „
H_2SO_4- „	0.000120	170 „
H_2SO_3- „	0.000093	135 „
Blindversuch	0.0000007	–

Tabelle 8.

Analyse der Tonrückstände I.

Tonrückstand vom	Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3
HCl-Aufschluss	5.0%	77.08%	11.86%
HNO_3- „	5.5%	77.34%	11.92%
H_2SO_4- „	10.9%	64.50%	15.85%
H_2SO_3- „	5.0%	76.88%	11.80%
Ausgangston Guttau	2.5%	53.00%	38.50%

Tabelle 9.

Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch Tonrückstände II.

Calciumchloridlösung, 6 molar.

Tonrückstand vom	Inversionskonstante k	beschleunigt
HCl-Aufschluss	0.000145	210 mal
HNO_3- „	0.0000446	65 „
H_2SO_4- „	0.000126	180 „
H_2SO_3- „	0.000102	150 „
Blindversuch	0.0000007	—

Tabelle 10.

Analyse der Tonrückstände II.

Tonrückstand vom	Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
HCl-Aufschluss	13.15%	70.52%	7.88%	0.93%
HNO_3- „	11.83%	75.40%	5.65%	0.75%
H_2SO_4- „	13.60%	69.92%	9.73%	1.11%
H_2SO_3- „	17.20%	64.00%	12.49%	0.99%
Ausgangston Guttau	13.40%	47.30%	33.40%	2.40%

Beim Bayrischen Rohton (vgl. Tabelle 5 und 6) entspricht, wenn man wieder von der mit schwefliger Säure behandelten Probe absieht, die beim Salpetersäureaufschluss beobachtete geringste Beschleunigung dem höchsten Gehalt an Aluminiumoxyd. Der starken, etwa gleich grossen Beschleunigung durch den Salzsäure- und Schwefelsäureaufschluss entspricht ein etwa gleicher Gehalt an Kieselsäure, während der Gehalt an Aluminiumoxyd beim Salzsäureaufschluss deutlich höher ist.

Bei den Tonrückständen I (siehe Tabelle 7 und 8) zeigt der Schwefelsäureaufschluss die stärkste Beschleunigung in Verbindung mit dem höchsten Gehalt an Aluminiumoxyd und dem niedrigsten Gehalt an Kieselsäure. Bei den anderen Proben findet man starke Unterschiede in der Beschleunigung, während die Gehalte an Kieselsäure und Aluminiumoxyd fast gleich sind.

Bei den Tonrückständen II (Tabelle 9 und 10) finden wir beim Salpetersäureaufschluss die geringste Beschleunigung in Verbindung mit dem niedrigsten Gehalt an Aluminiumoxyd und dem höchsten Gehalt an Kieselsäure. Dagegen ist bei den übrigen drei Proben die Beschleunigung umso grösser, je grösser der Kieselsäuregehalt, und je niedriger der Gehalt an Aluminiumoxyd ist.

So zeigt sich auch bei diesen Versuchen, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Beschleunigung der Rohrzuckerinversion einerseits und den Gehalten an Tonerde und Kieselsäure andrerseits keineswegs besteht.

Bleichwirkung und „thermischer Effekt".

Substanzen mit wirksamer Oberfläche der oben erwähnten Art werden in grossem Masse technisch zum Bleichen von mineralischen und pflanzlichen Ölen verwendet. Der Wirkungsgrad einer Bleicherde ist verschiedenen Ölen gegenüber nicht gleich, sondern hängt in nicht immer durch-

sichtiger Weise von der Natur der Öle und der verwendeten Bleicherde ab. Der Auswahl der für ein bestimmtes Öl geeigneten Bleicherde müssen also stets Vorversuche vorausgehen. Bei den Tonrückständen „Goldschmidt" sind derartige Untersuchungen angestellt und die Bleichwirkung für verschiedene Öle festgestellt worden[16]). Für Sojaöl ist dabei gefunden worden, dass eine Anordnung nach der Grösse der durch die Aufschlussrückstände erzielten Bleicheffekte in beiden Fällen zu der gleichen Reihenfolge der Aufschlussäuren führt; H_2SO_3-Aufschluss → H_2SO_4-Aufschluss → HNO_3-Aufschluss → HCl-Aufschluss. Setzt man die Bleichwirkung des H_2SO_3-Aufschlusses gleich 100, so ergibt sich folgendes Bild:

Aufschluss mit	H_2SO_3	→	H_2SO_4	→	HNO_3	→	HCl
Bleichwirkung	100	→	71	→	28	→	17

Zur Bestimmung der Wirksamkeit von Bleicherden wird neuerdings von Krajčinović[17]) eine Methode empfohlen, die schon von Gurwitsch beschrieben ist[18]). Es handelt sich dabei um die Messung des thermischen Effekts, der bei der Einwirkung von Stoffen mit grosser Oberfläche auf Terpentinöl auftritt. Da in Vorversuchen festgestellt wurde, dass sich bei den verschiedenen Tonproben in der Grösse des thermischen Effekts starke Unterschiede zeigten, wurde auch diese Methode herangezogen, um die bisherigen Ergebnisse auf diese Weise zu ergänzen.

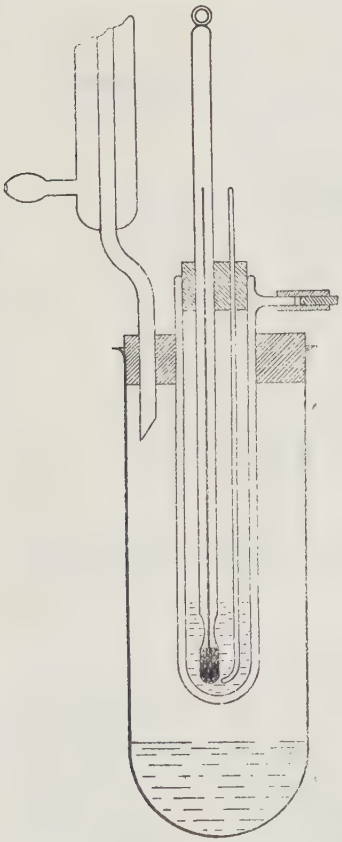
Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt: In ein doppelwandiges Reagenzrohr (siehe Fig. 1), das als Reaktionsgefäss diente, wurden mit einer Pipette 5 ccm frisch destilliertes Terpentinöl eingefüllt. Das Reak-

16) Die Ergebnisse dieser Versuche wurden von der Th. Goldschmidt-A. G. Essen zur Verfügung gestellt.

17) M. Krajčinović, Ch. Ztg. 59, 716 (1935).

18) L. Gurwitsch, Russ. Orig.; C. Bl. 1912 II 796.

tionsgefäss war mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen; durch die eine Bohrung war ein in Zehntelgrad geteiltes und in das Terpentinöl bis zu einer bestimmten Marke eintauchendes Thermometer, durch die andere ein Glasrührer eingeführt. Das Reaktionsgefäss war umgeben von einem Dampfmantel, einem weiten Reagenzglas, in dem Wasser durch Eintauchen in ein Ölbad in lebhaftem Sieden gehalten werden konnte; ein aufgesetzter Liebigkühler sorgte für Kondensierung des verdampfenden Wassers. Die Arbeitstemperatur von 100° wurde gewählt, weil die Effekte bei dieser Temperatur höher sind als bei Zimmertemperatur. Wenn das Terpentinöl eine konstante Temperatur von etwa 100° angenommen hatte, wurde schnell eine abgewogene, vorher bei 135° getrocknete Menge der Erde in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Die sofort eintretende Temperaturerhöhung wurde alle 60 bzw. alle 30 Sekunden abgelesen und notiert. Die Temperatur stieg stets bis zu einem Maximum und ging dann allmählich wieder zurück. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn aus mehreren Ablesungen der Temperatur-Rückgang eindeutig zu erkennen war. Von jeder Tonprobe wurden verschiedene Mengen angewandt; die Ergebnisse waren gut reproduzierbar.



Figur 1

Der Gang einer solchen Messung geht aus folgendem Zahlenbeispiel hervor:

Tabelle 11.

Versuchsnummer 88.

Tonrückstand Goldschmidt II, H_2SO_3-Aufschluss.
Angewandt: 5 ccm Terpentinöl — 0.1 g Tonrückstand.

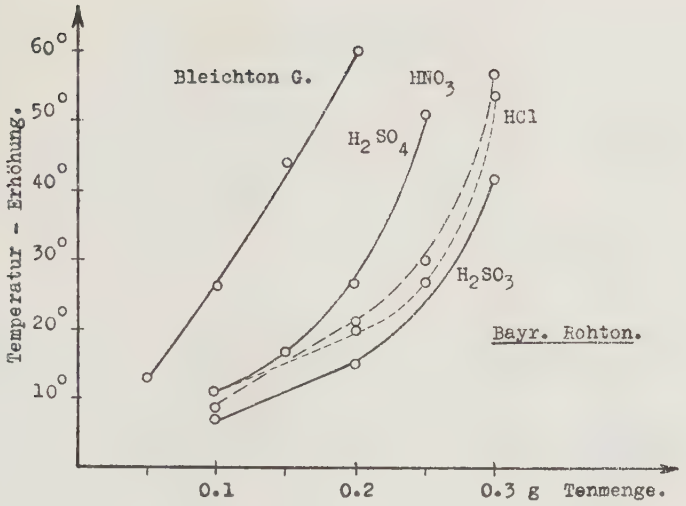
Temperatur	bei Versuchsbeginn	99.7°
„	nach 1 Minute	105.8°
„	„ 2 Minuten	108.0°
„	„ 3 „	109.4°
„	„ 4 „	109.9°
„	„ 5 „	110.0°
„	„ 6 „	109.8°
„	„ 7 „	109.6°
„	„ 8 „	109.0°
Eingetretene Temperaturerhöhung		10.3°

Die Versuchsergebnisse sind aus folgenden Tabellen und Kurvenbildern ersichtlich:

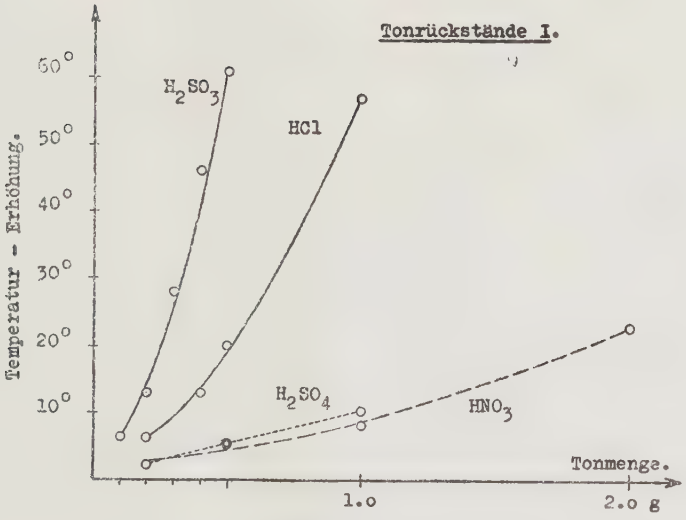
Tabelle 12.

Messung der Temperaturerhöhung des Terpentinöls durch Bayr. Rohton und „Bleichton G".

Ton, aufgeschlossen	Tonmenge in g					
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
mit HCl	—	11.8°	—	20.2°	27.4°	54.0°
„ HNO_3	—	11.0°	—	21.2°	29.9°	57.1°
„ H_2SO_4	—	11.9°	16.7°	27.3°	51.1°	—
„ H_2SO_3	—	7.1°	—	14.9°	—	42.2°
Bleichton G	13.2°	25.8°	43.7°	60.2°	—	—



Figur 2.



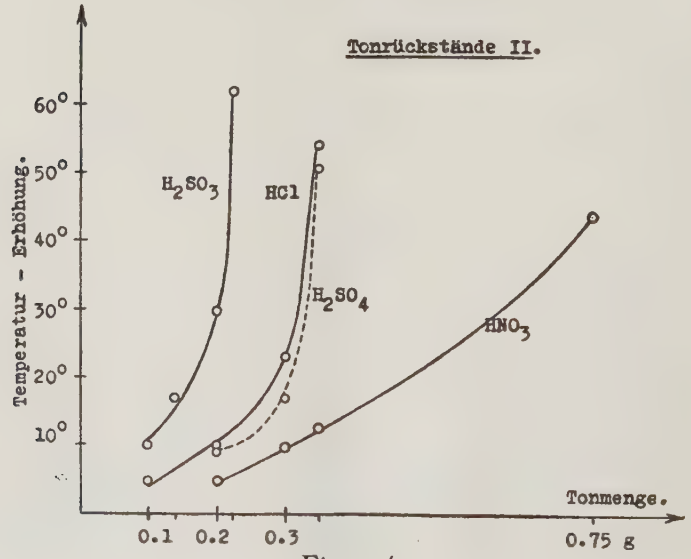
Figur 3.

Tabelle 13.
Messung der Temperaturerhöhung des Terpentinöls durch Tonrückstände I.

Ton, aufgeschlossen	Tonmenge in g						
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	2.0
mit HCl	—	6.2°	—	12.8°	19.6°	56.5°	—
„ HNO_3	—	2.2°	—	—	5.4°	8.3°	22.6°
„ H_2SO_4	—	1.7°	—	—	5.4°	9.9°	—
„ H_2SO_3	5.9°	13.4°	28.0°	46.3°	61.5°	—	—

Tabelle 14.
Messung der Temperaturerhöhung des Terpentinöls durch Tonrückstände II.

Ton, aufgeschlossen	Tonmenge in g						
	0.1	0.14	0.2	0.22	0 3	0.35	0.75
mit HCl	4.5°	—	10.0°	—	23 0°	54.1°	—
„ HNO_3	—	—	4.7°	—	10.1°	12.3°	44.2°
„ H_2SO_4	—	—	9.3°	—	16.8°	51.2°	—
„ H_2SO_3	10.3°	17.1°	30.3°	62.0°	—	—	—



Figur 4.

Erörterung der Ergebnisse.

Eine allgemeine Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigt zunächst, dass alle Substanzen, die — in Calciumchloridzuckerlösung suspendiert — die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion beschleunigten, auch einen deutlichen „thermischen Effekt" zeigten, wenn sie in Terpentinöl suspendiert wurden. Die beobachtete Temperaturerhöhung war aber bei den einzelnen Präparaten sehr verschieden.

Die Betrachtung der Versuchsergebnisse bei den aus Bayrischem Rohton hergestellten Präparaten (siehe Tab. 12 und Figur 2) zeigt, dass der Schwefligsäureaufschluss wieder aus den bereits oben erwähnten Gründen aus dem Rahmen herausfällt. Beim „Bleichton G" war die Inversionsbeschleunigung und der thermische Effekt am grössten; für die anderen Proben stimmt die Anordnung nach steigenden Effekten bei den beiden Messmethoden im allgemeinen nicht überein. Andrerseits lässt sich aber — ebensowenig wie bei der Inversionsbeschleunigung — eine klare Beziehung zwischen der Grösse des thermischen Effekts und den Gehalten an Kieselsäure und Aluminiumoxyd erkennen.

Sieht man bei den Tonrückständen I von dem Schwefelsäureaufschluss ab, der die grösste Inversionsbeschleunigung, aber den niedrigsten thermischen Effekt zeigt, so stimmt bei den anderen drei Proben die Anordnung nach steigenden Effekten für beide Messmethoden überein. Diese Anordnung lässt sich aber nicht aus der Analyse ersehen, da, wie bereits erwähnt und aus Tab. 8 ersichtlich ist, der Gehalt der drei Proben an Tonerde und Kieselsäure fast gleich ist. Noch anders ist die Anordnung nach der Grösse des Bleich-

effekts; allerdings finden wir beim Schwefligsäureaufschluss deutlich den grössten thermischen Effekt und die stärkste Bleichwirkung in Verbindung mit einer sehr guten Inversionsbeschleunigung, die nur durch den Schwefelsäureaufschluss übertroffen wird.

Unter den Tonrückständen II fällt der Salzsäureaufschluss durch eine besonders hohe Inversionsbeschleunigung auf; wiederum zeigt der Schwefligsäureaufschluss den grössten thermischen Effekt und die stärkste Bleichwirkung. Einer Zunahme des thermischen Effekts entspricht eine Abnahme des Gehaltes an Kieselsäure und eine Zunahme der Gehalte an Aluminium- und Eisenoxyd, sowie des Glühverlustes. Weitere Zusammenhänge lassen sich nicht eindeutig feststellen.

Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Methoden miteinander, so muss man feststellen, dass ein abschliessendes Urteil nicht gefällt werden kann, welcher Zusammenhang zwischen der Vorbehandlung und der analytischen Zusammensetzung einerseits und der „Aktivität" andrerseits besteht. Aus den angestellten Untersuchungen geht jedoch hervor, dass die Bildung einer „Tonsäure" keinesfalls die ihr von U. Hofmann zugeschriebene entscheidende Rolle für den Aktivierungsprozess spielt. Aber die Ergebnisse der drei Methoden (Inversion, thermischer Effekt, Bleichwirkung) stützen auch nicht die von Eckart vertretene Auffassung, dass solche Tonpräparate am stärksten wirken, bei denen der nach der Vorbehandlung zurückgebliebene Rückstand möglichst wenig Aluminiumoxyd und möglichst viel Kieselsäure enthält. Nach Eckart soll es, wie bereits erwähnt, für das Maß der Aktivierung wesentlich sein, dass die Oberfläche des Tones durch Herauslösen des Aluminiumoxydes wesentlich vergrössert wird. Ein solcher Zusammenhang konnte in dieser Arbeit nur einmal — bei den Inversionsmessungen der Tonrückstände II — festgestellt werden. Häufiger ist der umgekehrte Fall, dass

die gefundene Aktivität besonders hoch ist bei einem niedrigen Gehalt an Kieselsäure und einem hohen Gehalt an Aluminiumoxyd, so z. B. beim Schwefelsäureaufschluss der Tonrückstände I, oder es entspricht, wie z. B. beim Salpetersäureaufschluss der Tonrückstände II, der geringsten Inversionsbeschleunigung der niedrigste Gehalt an Aluminiumoxyd und der höchste Gehalt an Kieselsäure. Überhaupt zeigt die Grösse des thermischen Effektes bei den Tonrückständen II gerade das umgekehrte Bild, wie man nach der Auffassung von Eckart erwarten muss: der Effekt ist umso grösser, je geringer der Kieselsäuregehalt und je grösser der Gehalt an Aluminiumoxyd ist.

Vergleicht man die Ergebnisse der drei hier angeführten Methoden der Messung untereinander, so ergibt die Anordnung der Erden nach der Grösse der durch sie erzielten Effekte für die drei Methoden nicht die gleiche Reihenfolge. Dieser Befund ist aber nicht weiter überraschend, da es sich um drei ganz verschiedene Reaktionen handelt. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass die Verhältnisse innerhalb einer Methode, nämlich der Bestimmung des Bleicheffekts an Ölen und Fetten, ausserordentlich unübersichtlich sind, sodass bei der Auswahl des geeigneten Bleichmittels die verschiedensten Gesichtspunkte, und in jedem Falle auch die chemische Natur des Bleichmittels sowie der Verunreinigungen der Öle zu berücksichtigen sind.

Wenn man die Ergebnisse der drei Messmethoden miteinander vergleicht, so lassen sich daraus keine eindeutigen Zusammenhänge ableiten. Dies wird aber in gewissem Grade möglich, wenn man sich auf Ergebnisse einer Methode beschränkt. Ordnet man die mit den verschiedenen Tonpräparaten erzielten Inversionsbeschleunigung nach der Grösse des Effektes, so erhält man die aus der Tabelle 15 ersichtliche Reihenfolge:

Tabelle 15.

	steigende Beschleunigung →			
Rohton, vorbehandelt mit	(H_2SO_3)	HNO_3	H_2SO_4	HCl
Tonrückstände I aktiviert mit	HNO_3	(HCl)	H_2SO_3	H_2SO_4
Tonrückstände II aktiviert mit	HNO_3	H_2SO_3	H_2SO_4	HCl

Bei Rohton und Tonrückstand II besteht in der Reihenfolge weitgehende Übereinstimmung — der Schwefligsäureaufschluss des Rohtons fällt infolge der andersartigen Vorbehandlung aus — obwohl es sich um ganz verschiedenes Ausgangsmaterial und um verschiedene Arten der Vorbehandlung handelt, da der Rohton im Laboratorium präpariert worden ist, die Tonrückstände aber technische Aufschlussprodukte sind. Sieht man davon ab, dass der Salzsäureaufschluss des Tonrückstandes I eine im Vergleich zu den anderen Salzsäureaufschlüssen besonders geringe Beschleunigung zeigt, so findet man weitgehende Übereinstimmung mit der Reihenfolge bei den Tonrückständen II und beim Bleichton.

Vergleicht man die Effekte bei der Terpentinölmethode, so finden wir bei den Tonrückständen I und II die gleiche Reihenfolge.

Tabelle 16.

	steigender thermischer Effekt →			
Rohton, vorbehandelt mit	H_2SO_3	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Tonrückstände I aktiviert mit	HNO_3	H_2SO_4	HCl	H_2SO_3
Tonrückstände II aktiviert mit	HNO_3	H_2SO_4	HCl	H_2SO_3

Der Befund bei den Bleichversuchen ergibt für Tonrückstände I und II ebenfalls die gleiche Reihenfolge.

Lassen sich auch — wie aus diesen Erörterungen hervorgeht — die Ergebnisse der einzelnen Methoden nicht miteinander vergleichen, so findet man doch eine weitgehende Übereinstimmung, wenn man sich auf eine Methode beschränkt und die aus verschiedenem Ausgangs-

material gewonnenen Präparate nach der Art der Vorbehandlung ordnet.

Alle drei Methoden zeigen übereinstimmend besonders geringe Effekte bei den mit Salpetersäure vorbehandelten Proben; dem entspricht die Erfahrung, dass sich Salpetersäure zur Aktivierung von Tonen wenig eignet.

Untersuchungen an Suspensionen von Wolframtrioxydpräparaten.

Im Anschluss an die obigen Versuche ist noch untersucht worden, in welchem Masse die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzuckerlösung durch in Wasser unlösliche Säuren bezw. Säureanhydride beeinflusst wird. Es ist bekannt, dass Metalloxyde, wie Wolframtrioxyd, Molybdäntrioxyd, Vanadinpentoxyd, Zinndioxyd und Titandioxyd, bezw. ihre Hydrate, günstige katalytische Eigenschaften besitzen; ausführlicher wurden hier nur die Verhältnisse bei der Wolframsäure untersucht.

Die Löslichkeit von Wolframsäure in Wasser ist sehr gering; sie beträgt nur 1.5×10^{-5} Äquivalent/Liter[19]). Der Wasserstoffexponent der bei 18° mit Wolframsäure gesättigten Lösung ist 4.8. Bei einer so geringen Azidität ist die Inversionsgeschwindigkeit bei 35° zu gering, um sie messend verfolgen zu können. Das klare Ultrafiltrat einer gesättigten Wolframsäurelösung reagiert gegen Kongolösung neutral, während eine wässerige Wolframsäuresuspension Kongolösung deutlich blau färbt. Wir haben hier also dasselbe Bild wie bei den eingangs erwähnten Bodensuspensionen, wo die Azidität der Suspensionen grösser war als die der dazu gehörigen Ultrafiltrate.

Bei der Darstellung von Wolframsäure-Katalysatoren[20])

19) A. I. Rabinowitsch und V. A. Kargin, Z. phys. Ch. A. **152**, 26 (1931).

20) Schering-Kahlbaum A. G. und H. Meerwein, D. R. P. Nr. 570957 und D. R. P. Nr. 598389.

haben sich solche Präparate als besonders wirksam erwiesen, die man durch Abbau von Ammoniumsalzen der Wolframsäure erhält. Merkwürdigerweise war die Wirksamkeit am grössten, wenn man das Ammoniak nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gehalt von 1% abbaute; bei weitergehendem Abbau nahmen die Aktivitäten wieder stark ab.

Es lag nahe, zu untersuchen, ob eine ähnliche Beziehung zwischen dem Maße der Beschleunigung der Rohrzuckerinversion von Wolframsäuresuspensionen und dem Ammoniakgehalt der verwendeten Wolframsäurepräparate gefunden werden konnte.

Beim Stehen über konzentriertem Ammoniakwasser nimmt Wolframsäure, wie im D. R. P. Nr. 598389 angegeben ist, etwa 8.3% NH_3 auf; dabei bildet sich ein in Wasser leicht lösliches Ammonium-Wolframat. Der Abbau des Ammoniumsalzes erfolgte im elektrischen Ofen durch Behandlung mit Wasserdampf bei Temperaturen von 350° bis 380°. Um auf einen bestimmten Ammoniakgehalt der Abbauprodukte zu kommen, wurde eine dem abzuspaltenden Ammoniak entsprechende Menge titrierter Salzsäure vorgelegt.

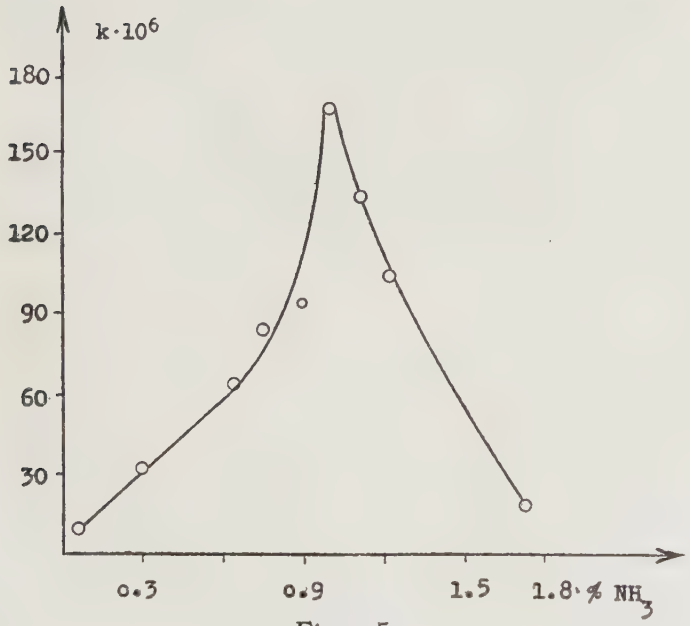
Die Inversionsmessungen wurden in den Wolframsäuresuspensionen in ähnlicher Weise — im elektrisch geheizten Thermostaten bei 35° — ausgeführt, wie in den Tonsuspensionen: in jedes Reaktionsgefäss wurden 2 g des Wolframsäurepräparates und 20 ccm einer zehnprozentigen Rohrzuckerlösung gegeben. In bestimmten Zeitintervallen wurden die Gefässe nacheinander aus dem Thermostaten herausgenommen, der Inhalt zentrifugiert und das klare Zentrifugat im Polarisationsapparat untersucht.

Tabelle 17 enthält eine Aufstellung der Inversionskonstanten in Abhängigkeit vom Ammoniakgehalt der benutzten Wolframsäurepräparate (vgl. auch Figur 5).

Tabelle 17.

Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch Wolframsäurepräparate von verschiedenem Ammoniakgehalt.

Ammoniakgehalt	Inversionskonstante k
1.72%	19×10^{-6}
1.21%	104×10^{-6}
1.10%	134×10^{-6}
0.99%	167×10^{-6}
0.89%	93×10^{-6}
0.75%	84×10^{-6}
0.64%	64×10^{-6}
0.30%	33×10^{-6}
0.06%	10×10^{-6}
0.00%	$<1\times10^{-6}$



Figur 5.

Die Ergebnisse der Tabelle 17, die in Figur 5 graphisch dargestellt sind, lassen klar erkennen, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei Wolframsäurepräparaten mit einem Gehalt von etwa 1% Ammoniak ein deutliches Maximum zeigt; bei vollständigem Abbau des Ammoniumwolframates war die Inversionsgeschwindigkeit unter den angewandten Bedingungen so gering, dass sie nicht mehr verfolgt werden konnte.

Die bei schrittweisem Abbau zunächst beobachtete Aktivitätszunahme der Wolframsäurepräparate ist ohne weiteres verständlich. Dagegen lässt sich die Aktivitätsabnahme, wenn der Ammoniakgehalt von 1% unterschritten ist, nicht klar deuten. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Inversionsbeschleunigung keinesfalls durch gelöste Wolframsäure verursacht wird, sondern dass es sich um einen Suspensionseffekt handeln muss. Es ist möglich, dass solche Wolframsäurepräparate, deren Gehalt an Ammoniumsalz der Menge von etwa 1% NH_3 entspricht, die grösste wirksame Oberfläche besitzen, und daher die Rohrzuckerinversion am stärksten beschleunigen. Vielleicht lässt sich aus Röntgenaufnahmen schliessen, ob und inwieweit ein Zusammenhang zwischen der Gitterstruktur und dem Ammoniakgehalt der Wolframsäurepräparate besteht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dozent Dr. Ferdinand Reiff ausgeführt. Sie wurde begonnen im Januar 1934 und abgeschlossen im Dezember 1935.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Dozent Dr. F. Reiff,

möchte ich auch an dieser Stelle nochmals Dank sagen für die mir zuteil gewordene Unterstützung und Förderung.

Lebenslauf.

Am 19. September 1906 wurde ich, Ernst Emil Rudolf Neumann zu Marburg a. d. Lahn als Sohn des Universitätsprofessors Dr. Ernst Neumann und seiner Ehefrau Johanna geb. Kautzsch, geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Nach dreijährigem Besuch der Städt. Vorschule zu Marburg bezog ich Ostern 1915 zunächst das Gymnasium Philippinum, Ostern 1923 die Oberrealschule zu Marburg, die ich Ostern 1926 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Vom Sommersemester 1926 bis zum Wintersemester 1927/28 einschliesslich studierte ich — unterbrochen von $^1/_2$ Jahr praktischer Volontärtätigkeit während des Sommersemesters 1927 — an der Technischen Hochschule zu Danzig-Langfuhr, vom Sommersemester 1928 bis zum Sommersemester 1929 einschliesslich an der Technischen Hochschule zu Hannover allgemeinen Maschinenbau. Nach abgelegtem Teilexamen verliess ich Hannover, um an der Universität Marburg Chemie zu studieren.

Das erste Verbandsexamen legte ich am 28. Oktober 1931, das zweite am 19. Dezember 1933 ab. Vom Januar 1934 bis zum Dezember 1935 war ich mit der vorliegenden Untersuchnng beschäftigt. Das Rigorosum bestand ich am 19. Februar 1936.

Vom 1. April 1936 bis zum 30. September 1936 arbeitete ich als Volontärassistent am Chemischen Institut der Universität Marburg; seit 1. Oktober 1936 bin ich als Assistent der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Arbeitsphysiologie zu Dortmund tätig.

Meine akademischen Lehrer während meines Chemiestudiums in Marburg waren die Herren Baars, Criegee, Krollpfeiffer, Meerwein, Neumann, Reiff, Strecker, Thiel und Wittig. Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.